

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-138549

⑬ Int. Cl. 1

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月22日

C 08 L 47/00
C 08 K 3/00
H 01 B 1/20

L K C
C A H

A-6714-4J

Z-8222-5E 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 導電性重合体組成物

⑯ 特 願 昭60-277922

⑰ 出 願 昭60(1985)12月12日

⑱ 発 明 者 倉 重 友 三 徳山市大字徳山5000番地

⑲ 出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 久保田 藤郎

明 細 書

1. 発明の名称

導電性重合体組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 水酸基、カルボキシル基、アクリロイル基およびメタクリロイル基のいずれかを有する液状ジエン系重合体、ラジカル発生剤および導電性物質からなる導電性重合体組成物。

(2) 液状ジエン系重合体が、分子末端に水酸基、カルボキシル基、アクリロイル基およびメタクリロイル基のいずれかを有する液状ジエン系重合体である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(3) ラジカル発生剤の配合量が、液状ジエン系重合体100重量部に対して0.1～30重量部である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(4) ラジカル発生剤が、ベンゾイルパーオキサイドまたはジクミルパーオキサイドである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(5) 導電性物質が、金属粉、金属繊維、金属酸化物、金属被覆繊維、炭素粉、炭素繊維および金

属または金属酸化物と他の導電性物質との複合導電性物質のうちから選ばれたものである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は導電性重合体組成物に関し、詳しくは製造が容易で、しかもすぐれた導電性を有する弾性硬化体を与える導電性重合体組成物に関する。

(従来技術及び発明が解決しようとする問題点)

これまでに、天然ゴムまたは合成ゴムに対して、金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物等の導電性物質を配合してなる導電性ゴムが知られている。ところが、この導電性ゴムを製造するために種々の問題点があった。すなわち、天然ゴムや合成ゴムが常温では固体であるため、常温で導電性物質をゴム中に均一に配合分散することが困難であり、均一に配合分散するためには、比較的高温に加熱したうえに、さらに高いトルクを負荷して十分に混練しなければならなかった。また、使用する導電性物質の種類によってはゴムを密閉容器中に収

納し、容器内を減圧にして導電性物質を導入し、拡散させて配合する方法がとられていた。しかし、この方法を実施するためには特別な装置を必要とすること、操作が煩雑であること、配合に時間を要すること等の不都合があった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は上記問題点を解消すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の液状ジエン系重合体、ラジカル発生剤および導電性物質の三成分を組合せて用いることにより、製造が容易で、しかもすぐれた導電性を有する弾性硬化体を与える液状の重合体組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、水酸基、カルボキシル基、アクリロイル基およびメタクリロイル基のいずれかを有する液状ジエン系重合体、ラジカル発生剤および導電性物質からなる導電性重合体組成物を提供することである。

本発明に用いる液状ジエン系重合体としては分子内または分子末端に水酸基、カルボキシル基、

アクリロイル基およびメタクリロイル基のいずれかを有する液状ジエン系重合体が用いられる。これらの液状ジエン系重合体としては炭素数4～12のジエン重合体、ジエン共重合体、さらにはこれらジエンモノマーと炭素数2～22の α -オレフィン性付加重合性モノマーとの共重合体などがある。

水酸基を有する液状ジエン系重合体としては、通常は数平均分子量が3000～25000、好ましくは5000～100000、水酸基含有量が0.1～1.0 meq/g、好ましくは0.3～7 meq/g のものが用いられる。具体例としてはブタジエンホモポリマー、イソブレンホモポリマー、ブタジエン-スチレンコポリマー、ブタジエン-イソブレンコポリマー、ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、ブタジエン-2-エチルヘキシルアクリレートコポリマー、ブタジエン-n-オクタデシルアクリレートコポリマーなどを例示することができる。これら水酸基を有する液状ジエン系重合体は、例えば液状反応媒体中で共役ジエンモノマー

を過酸化水素の存在下、加熱反応させることにより製造することができる。

カルボキシル基を有する液状ジエン系重合体の例としては、下式(I)で表わされるものでカルボキシル基を分子末端に有するものが好ましい。カルボキシル基を有する液状ジエン系重合体は、例えば共役ジエンモノマーに無水マレイン酸などを反応させることにより製造することができる。

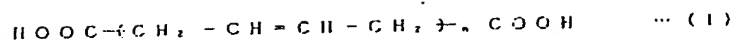
アクリロイル基を有する液状ジエン系重合体の例としては、下式(II)で表わされるもので、アクリロイル基を分子末端に有するものが好ましい。アクリロイル基を有する液状ジエン系重合体は、例えば前記した水酸基を有する液状ジエン系重合体にアクリル酸などを反応させて製造することができる。

メタクリロイル基を有する液状ジエン系重合体の例としては、下式(III)で表わされるものでメタクリロイル基を分子末端に有するものが好ましい。メタクリロイル基を有する液状ジエン系重合体は、例えば前記した水酸基を有する液状ジエン

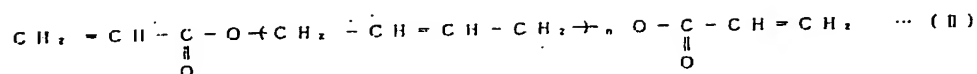
系重合体にメタクリル酸などを反応させることにより製造することができる。

これら水酸基、カルボキシル基、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する液状ジエン系重合体は通常はいずれかを単独で使用したが、2種以上を組合せて用いることも可能である。

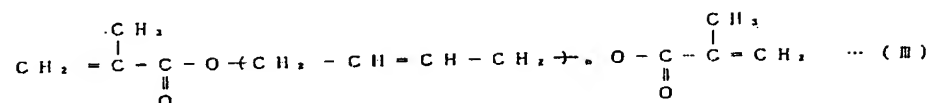




(式中nは4～500、好ましくは8～200の整数を示す。)



(式中nは、4～500、好ましくは8～200の整数を示す。)



(式中nは、4～500、好ましくは8～200の整数を示す。)

次に、本発明で用いるラジカル発生剤としては、特に制限はなく既知のものの中から任意に選定すれば良い。通常使用されるものを例示すると、ベンゾイン、ベンゾイルメチルエーテル、ベンゾフェノン、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。これらは前記液状ジエン系重合体100重量部に対して通常は0.1～30重量部、好ましくは1～10重量部添加する。ラジカル発生剤を添加することによって、前記液状ジエン系重合体が三次元構造となり効果する。

次に、本発明で用いる導電性物質としては製造する導電性重合体組成物の使用目的等を考慮して既知のものの中から任意に選定すれば良い。通常使用されるものを具体的に挙げると、カーボンブラック、グラファイト、炭素粉、炭素繊維等；銀、銅、ニッケル、アルミニウム、合金等の金属（粉末状、繊維状等）；酸化第二鉛、酸化亜鉛、酸化チタン等の金属酸化物（粉末状、繊維状等）；金

属被覆ガラスビーズとガラス繊維とを組合せたもの；ヨウ化第一銅等の金属ハロゲン化物；金属または金属酸化物と他の導電性物質との複合導電性物質などがある。これらは単独で用いても良いし、2種以上を組合せて用いてもよい。これらの導電性物質の配合量は特に制限はないが、通常は前記液状ジエン系重合体100重量部に対して3～1000、好ましくは5～700重量部が適当である。

本発明は原則的には上記の3成分により構成されるものであるが、本発明の目的を大きく阻害しない範囲内で、必要に応じて他の添加剤を加えることができる。たとえば、三官能オリゴエステルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレートなどの多官能アクリル酸エステル類や2-エチルヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリ

レートなどの単官能アクリル酸エステル類などを反応性希釈剤として加えたり、その他マイカ、ヒル石、炭酸カルシウム、スレート粉末などの充填剤；粘度調整剤としてのジオクサルフクレートなどの可塑剤；アロマ系、ナフテン系、パラフィン系オイル等の軟化剤を加えたり、粘着力、接着力の調整のためにアルキルフェノール樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、キシレンホルムアルデヒド樹脂、ロジン、水添ロジン、クマロン樹脂、脂肪酸および芳香族石油樹脂等の粘着付与樹脂を加えることもできる。さらに、耐候性向上のために老化防止剤を加えたり、消泡剤としてシリコン化合物などを添加することができる。

本発明の導電性重合体組成物は上記原料を配合、混練することにより製造される。混練の条件等は使用する原料の種類、配合割合等を考慮して定めればよいが、通常は0～200℃、好ましくは10～100℃にて0.1～1000分間、好ましくは1～200分間攪拌する。このようにして得られる本発明の導電性重合体組成物は液状であり、

20～250℃、好ましくは50～200℃の温度にて0.1～168時間、好ましくは0.5～75時間硬化処理することにより導電性弾性硬化体となる。

(発明の効果)

本発明の導電性重合体組成物は原料として特定物質を組合せることにより製造時に高温に加熱する必要がなく、高いトルクを負荷して混練する必要もなく、かつ特別な装置も必要としないため、製造が極めて容易である。すなわち、室温程度の温度で混合するだけの簡単な操作にて導電性物質を組成物中に均一に配合分散することができる。

また、本発明の組成物は液状であるため、所望の形状に容易に硬化成形することができる。

しかも、本発明の組成物を硬化して得られる導電性弾性硬化体はすぐれた導電性（低い体積抵抗率）を有するものである。

したがって、本発明の導電性重合体組成物は感圧導電性材料、発熱体、導電性塗料、導電性接着剤、導電性ガスケット、電磁シールド材料、電界

緩和自己融着テープ、メッキ材料、帯電防止材料、半導電性材料等として有効に利用できる。

(実施例)

次に、本発明を実施例により詳しく説明する。

実施例1～5

第1表に示す所定量（重量部）の液状ジエン系重合体、ラジカル発生剤、導電性物質および反応性希釈剤（実施例1、3、4）を25℃にて20分間混合した。得られた混合物をプレス金型を用いて圧力100 kgf/cm²、温度160℃の条件下で1時間硬化成形して厚さ2 mmのシートを得た。得られたシートについて引張強度および体積抵抗率を測定した。結果を第1表に示す。



第 1 表

			実 施 例				
			1	2	3	4	5
成 品	最状ジエン系 重合体	水酸基末端液状ポリブタジエン ^{*1}	80	—	—	—	—
		カルボキシル基末端液状ポリブタジエン ^{*2}	—	100	80	—	—
		アクリロイル基末端液状ポリブタジエン ^{*3}	—	—	—	80	100
	ラジカル 発生剤	ジクミルパーオキサイド	4	—	3	2	3
		ベンゾイルパーオキサイド	—	3	—	1	—
	導電性物質	金 属 粉 ^{*4}	500	—	250	—	250
		金属被覆微細 ^{*5}	—	100	50	100	50
	反応性希釈剤	ビニルトルエン	20	—	—	10	—
		トリメチロールプロパントリノタクリレート	—	—	20	10	—
	硬化体	引 張 強 度 (kgf/cm ²) ^{*6}	53	13	63	73	18
		体 積 抵 抗 率 (Ω·cm)	3.8×10^{-2}	6.3×10^{-1}	1.1×10^{-2}	5.2×10^{-1}	7.3×10^{-2}

- *1 出光石油化学製、R-45HT、数平均分子量2800、OH含量0.79mg/g
 *2 R-45MA、酸価43mgKOH/g、粘度150ポイズ/30℃
 *3 R-45ACR、粘度400ポイズ/60℃
 *4 福田金属粉砕工業製、帯銀型導電性複合粉、Nier-Agシリーズ、
 Ag含量50重量%、平均粒径2.45μm、比表面積2.250cm²/g
 *5 日本炭素工業製、アルミニウム被覆ガラス繊維「アルミコートファイバー」
 フィラメントタイプ、繊維長13μm、繊維径15μm
 *6 JIS K6301準拠

比較例 1. 2

第2表に示す所定量の天然ゴムの素練りを行った。すなわち、天然ゴムをロール温度55℃、間隙0.2mm通過しを2回行ない、次いで間隙1.4mmで3/4切返しを交互に30秒間実施した。該素練りの後、この天然ゴムにステアリン酸を全体にゆきわたるように添加し、さらにカーボンブラックの半量を添加し、3/4切返し（ロール間隔1.6mm）を1回実施した後残り半量を添加し、3/4切返し（ロール間隔1.9mm）を行なった。次いで、亜鉛華とイオウを全体にゆきわたるように添加し、さらにベンゾチアジルジサルファイドを添加して3/4切返し（ロール間隔0.75mm）を3回行なった。これに、第2表に示す導電性物質を加え、3/4切返し（ロール間隔1.9mm）を3回、次いで丸め通し（ロール間隔0.75mm）を6回行なった後、さらにロール間隔2mmで混練してシート状物を得た。得られたシート状物を2×150×300mmの金型に入れ、150℃、加圧下にて1時間処理して加硫化物のシートを得た。

得られたシートについて引張強度および体積抵抗率を測定した。結果を第2表に示す。



第 2 表

		比 較 例	
		1	2
ゴム配合物(重量部)	天 然 ゴ ム	1 0 0	1 0 0
	亜 鉛 華	5	5
	イ オ ウ	3	3
	ス テ ア リ ン 酸	3	3
	ベンゾチアジ ^ル サルファイド	1	1
	カーボンブラック (チャンネルブラック)	5 0	5 0
導電性	金 属 粉 ^{**}	5 0 0	—
	金 属 被 覆 繊 維 ^{**}	—	1 0 0
性 質	引 張 強 度 ^{**} (kg / cm)	8	1 4
	体 積 抵 抗 率 (Ω · cm)	2.4×10^3	6.8×10^7
そ の 他		—	素線り中、繊維 が破砕された。

* 4 ~ * 6 … 第 1 表に同じ。

XP-002210989

- AN - 1987-210844 [30]
A - [001] 014 02& 032 034 039 055 057 07- 117 122 13- 15- 18& 20& 231 250
266 267 308 31- 310 341 359 392 435 437 44& 473 475 476 48- 502 504
506 509 512 551 567 573 575 58- 583 589 596 654 688 721 723 724
AP - JP19850277922 19851212; JP19850277922 19851212; [Based on J62138549]
CPY - IDEM
DC - A12 A85 L03 X12
DR - 0476-U
FS - CPI;EPI
IC - C08K3/00 ; C08K5/14 ; C08L47/00 ; H01B1/20
KS - 0009 0123 0135 0224 0226 0317 1059 1060 1063 1093 1097 2014 2020 2021
2022 2198 2211 2218 2220 2289 2293 2300 2330 2493 2511 2513 2522 2545
2551 2560 2564 2585 2635 2654 2668 3003
MC - A04-B01B A04-F06B A08-C01 A08-M09A A08-R05 A09-A03 A10-E23 L03-A02
- X12-D01X
PA - (IDEM) IDEMITSU PETROCHEM CO
- PN - JP62138549 A 19870622 DW198730 006pp
- JP6021213B B2 19940323 DW199415 C08L47/00 005pp
PR - JP19850277922 19851212
XA - C1987-106027
XIC - C08K-003/00 ; C08K-005/14 ; C08L-047/00 ; H01B-001/20
XP - N1987-187397
AB - J62138549 Elastomer compsn. contains (1) liq. diene type polymer
elastomer having gp(s). selected from hydroxide, carboxyl, acryloyl,
methacryloyl gps.; (2) radical initiator, and (3) electroconductive
filler.
- USE/ADVANTAGE - Compsn. has high electroconductivity, good
processability and moulding properties. The matrix polymer is liq. at
room temp. thus mixing of the matrix polymer and electroconductive
filler is effected easily at low temp.
- In an example, an elastomer compsn. was prepd. by mixing liq.
polybutadiene having terminal OH gps. (number average mol. wt. 2800;
OH contents 0.79 meq/g) 80 pts. wt., dicumyl peroxide, 4 pts. wt.,
Ni-Ag complexed metal powder (Ag content 50wt.%, average dia. 2.45
micron, specific surface area 2250 cm²/g) 500 pts. wt., vinyl toluene
20 pts. wt., at 25 deg.C, 20 mins. It was moulded into a test sheet
(thickness 2 mm) at 160 deg.C, 1 hr. with pressure 100 kgf/cm². The
sheet had tensile strength 53 kgf/cm², volume resistivity 0.0038
ohm.cm.(0/0)
IW - ELECTROCONDUCTING ELASTOMER COMPOSITION COMPRISE LIQUID POLYDIENE
POLYMER RADICAL INITIATE ELECTROCONDUCTING FILL
IKW - ELECTROCONDUCTING ELASTOMER COMPOSITION COMPRISE LIQUID POLYDIENE
POLYMER RADICAL INITIATE ELECTROCONDUCTING FILL
NC - 001
OPD - 1985-12-12
ORD - 1987-06-22
PAW - (IDEM) IDEMITSU PETROCHEM CO
TI - Electroconductive elastomer compsn. - comprises functionllised liq.
diene] polymer, radical initiator and electroconductive filler